

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-056892

(43)Date of publication of application : 22.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2001-200449

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 28.03.1997

(72)Inventor : KITA FUSAJI

ISHIKAWA YUKI

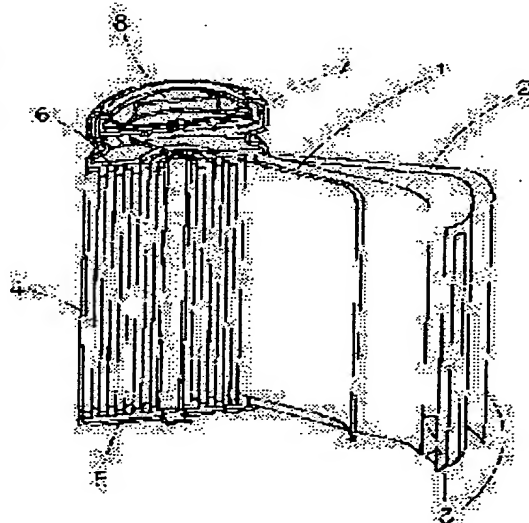
MATSUMOTO KAZUNOBU

## (54) ORGANIC ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electrolyte secondary battery with excellent safety.

**SOLUTION:** In the organic electrolyte secondary battery having a positive electrode, a negative electrode using a carbon material having an interlayer distance  $d_{002} \leq 0.35$  nm on a (002) surface and having a film formed on the surface by reacting a part of the carbon material with organic electrolyte and organic electrolyte having chain ester as a main solvent, a non-ionic aromatic compound selected from a group consisting of trimellitate or its derivative, tertiary butylbenzene, isobutylbenzene and cyclohexylbenzene is included in the organic electrolyte.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3247103

[Date of registration] 02.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-56892  
(P2002-56892A)

(43) 公開日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマート* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/58		4/58	

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-200449 (P2001-200449)  
(62) 分割の表示 特願平9-94798の分割  
(22) 出願日 平成9年3月28日 (1997.3.28)

(71) 出願人 000005810  
日立マクセル株式会社  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号  
(72) 発明者 喜多 房次  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内  
(72) 発明者 石川 祐樹  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内  
(74) 代理人 100078064  
弁理士 三輪 鐵雄

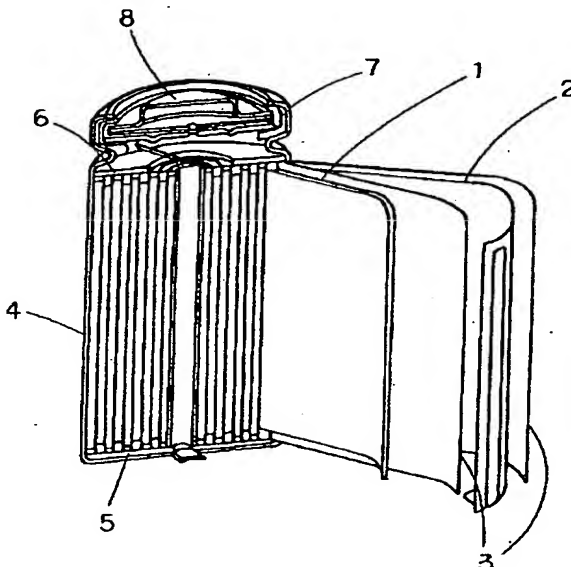
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安全性が優れた有機電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、(002)面の層間距離 $d_{002}$ が0.35nm以下の炭素材料を用い、かつ、一部が有機電解液と反応して表面に皮膜が形成された負極および鎖状エステルを主溶媒とする有機電解液を有する有機電解液二次電池において、上記有機電解液中にトリメリット酸エステルまたはその誘導体、ターシャリーブチルベンゼン、イソブチルベンゼンおよびシクロヘキシルベンゼンよりなる群から選択される非イオン性芳香族化合物を含有させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、(002)面の層間距離 $d_{002}$ が0.35nm以下の炭素材料を用い、かつ、一部が有機電解液と反応して表面に皮膜が形成された負極および鎖状エステルを主溶媒とする有機電解液を有する有機電解液二次電池であって、上記有機電解液に、トリメリット酸エステルまたはその誘導体、ターシャリーブチルベンゼン、イソブチルベンゼンおよびシクロヘキシルベンゼンよりなる群から選択される非イオン性芳香族化合物を含有することを特徴とする有機電解液二次電池。

【請求項2】 有機電解液の溶媒としてメチル基を有する鎖状エステルを用いたことを特徴とする請求項1記載の有機電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液二次電池に関し、さらに詳しくは、安全性が優れた有機電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機電解液二次電池は電解液の溶媒として有機溶媒を用いた二次電池であり、この有機電解液二次電池は、容量が大きく、かつ高電圧、高エネルギー密度、高出力であることから、ますます需要が増える傾向にある。

【0003】そして、この電池の有機電解液（以下、電池を表すとき以外は、単に「電解液」という）の溶媒としては、これまで、エチレンカーボネートなどの環状エステルとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどの鎖状エステルとが混合して用いられてきた。

【0004】しかし、この有機電解液二次電池についてさらなる安全性の向上を目指して検討を進めるうちに、電解液の溶媒として鎖状のエステルを主溶媒として用いた場合や、負極の充放電可能な容量が多い場合には、電池の構造に関して充分な工夫をしないと、電池が内部短絡した場合や釘刺しされた場合の安全性が低下する傾向のあることがわかった。

【0005】通常は、保護回路などで過充電を防止して内部短絡を引き起こさないように対策されているし、通常の内部短絡では電池が発熱するだけで異常な事態にはいたらない。また、釘刺しは滅多に起こるものではなく、使用者がわざとやらない限り起こりにくい。起こり得ることとしては、衝撃事故などで電池が部分的に潰されることが想定される。

【0006】そのために、電池の圧壊試験を行っているが、通常は安全である。しかし、数十個試験しただけでは十分に安全であるとはいいがたく、より危険度の高い条件下で試験を行って安全性を確認することが望ましい。

【0007】一方、釘刺し試験は、電池の圧壊試験に比

べて少ない部分で電池を確実に短絡させるので、短絡部位に電流が集中して、より発熱しやすく、電池が部分的に急速に高温になりやすい。そのため、セパレータのフューズ（熔融による目づまり）のばらつきが生じやすく、また短絡部位での電解液と負極の反応による発熱が多くなるなどのため、電池の発熱がさらに多くなる。従って、安全性の過酷試験として釘刺し試験は有効である。さらに、釘刺し試験を室温で行うよりも40℃の高温状態で行う方が、電池がより高温にまで上昇しやすく、電池の熱暴走反応が起きやすい。また、1/2釘刺しのように、釘を電池の途中で止める方が、短絡部分が少なくなり電流がより集中して発熱しやすい。従って、より高い安全性を得るには、このような加温下での1/2釘刺し試験にある程度は耐えるものであることが望ましい。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、(002)面の層間距離 $d_{002}$ が0.35nm以下の炭素材料を負極に用いた場合、金属リチウムを用いる場合よりも高温での電解液との反応性のはるかに低下し、電池の安全性が改善される。そして、その安全性改善のためには、前記炭素材料を用いた負極の表面に電解液と反応して形成された良質の皮膜の存在が不可欠である。

【0009】負極の表面での電解液との反応については、D. Aurbachらが、カーボン上に有機炭酸塩(ROCO, Li)、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>や、アルコキシド(ROLi)などが生成していることを報告している

【J. Electrochemical Soc., Vol. 142 (No. 9), p. 2882 (1995)】。

また、同報文では、環状エステルのエチレンカーボネートと鎖状エステルのジエチルカーボネートとの混合溶媒において、環状エステルのエチレンカーボネートに対する鎖状エステルのジエチルカーボネートの割合が1:1より多くなると、サイクル特性に悪影響があると報告されている。さらに、本発明者らの検討においても、特にジエチルカーボネートのような鎖状エステルの割合が多くなると、とりわけメチル基を有する鎖状エステルの割合が多くなると、短絡や釘刺しにおける安全性が低下する傾向のあることがわかってきた。

【0010】従って、本発明は、従来の有機電解液二次電池の安全性に関する問題点を解決し、安全性の優れた有機電解液二次電池を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極、(002)面の層間距離 $d_{002}$ が0.35nm以下の炭素材料を用い、かつ、一部が電解液と反応して表面に皮膜が形成された負極および鎖状エステルを主溶媒とする電解液を有する有機電解液二次電池において、上記電解液にトリメリット酸エステルまたはその誘導体、ターシャリーブチルベンゼン(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)およ

びシクロヘキシルベンゼン ( $C_6H_{11}-C_6H_5$ ) よりなる群から選択される非イオン性芳香族化合物を含有させることによって、上記課題を解決したものである。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】上記トリメリット酸エステルまたはその誘導体としては、たとえば、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート ( $(C_6H_5)(COOC_2H_5)_3$ ) などが挙げられる。

【0013】本発明において用いる非イオン性芳香族化合物のアルキル基は、炭素数が2個以上であることが望ましく、より望ましくは炭素数が4個以上であり、さらに望ましくは炭素数が5個以上である。また、上記アルキル基は、ベンゼン環に直接結合していても良いが、COO基を介してベンゼン環に結合しているのがさらに望ましい。つまり、アルキル基は長い方がまたCOO基のある方が負極表面でのバリアー効果（高温で電極と電解液との急速な反応を抑える効果）が大きいからである。ここで、上記非イオン性芳香族化合物における非イオン性とは、カチオン部やアニオン部を分子内に持たないことをいう。

【0014】本発明において、上記特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の電解液中での含有量は、電解液溶媒100容量部に対して0.1容量部以上であることが望ましく、0.2容量部以上であることがさらに望ましく、0.5容量部以上がもっとも望ましい。なお、上記特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物が固体の場合は、その密度で体積換算した値を用いる。また、上記特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の電解液中での含有量は、電解液溶媒100容量部に対して10容量部以下が望ましく、2容量部以下がさらに望ましく、1容量部以下がもっとも望ましい。

【0015】上記特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の電解液中での含有量が上記より少ない場合は安全性を十分に向上させることができず、また、上記特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の電解液中での含有量が上記より多い場合は電池のサイクル特性や負荷特性が悪くなるおそれがある。

【0016】本発明者らは、芳香族化合物の電解液への添加が電池の安全性に及ぼす効果を詳細に検討した。これを詳しく説明すると、本発明者らは、まず、内部短絡などを想定してリチウムイオン電池の釘刺し試験を行ったところ、通常の市販のリチウムイオン電池では危険性が低い、電池のエネルギー密度が高くなるにつれて危険性が増していくことがわかった。

【0017】これらの電池の負極には通常炭素材料などのリチウムを脱挿入できる化合物が使用されているが、負極が過充電されて多少リチウムが電着した場合、約100℃付近から電解液と電着リチウムやリチウムが挿入された炭素材料との間に発熱反応が生じる。一方、正極

はリチウムが脱離することによって、電解液との反応開始温度が低くなり、負極の反応熱によって正極の熱暴走温度にまで温度が上昇すると、電池は異常発熱を起こすことになる。

【0018】このような連続反応を伴う発熱現象があるため、通常使用条件での電池の負極の充放電可能な容量が電池の単位体積あたり85mAh/cm<sup>3</sup>を越えた場合には、電池が過充電された時の安全性が低下する。つまり、負極の単位体積あたりの放電可能な容量が多いほど、過充電時に発熱した場合に電池単位体積あたりの発熱量が多くなり、電池温度が正極の熱暴走温度にまで上昇する可能性が高くなるのである。従って、単位体積あたりの負極容量の大きい電池ほど、負極と電解液との発熱反応を抑制する必要がある。また、電池サイズが大きい場合も発熱量が多くなるので、負極と電解液との発熱反応を抑制する必要がある。本発明の上記特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物を含有させる効果が顕著に発現する。単電池のサイズが10cm<sup>3</sup>以上、特に15cm<sup>3</sup>以上になると本発明の効果がより顕著に発現する。

【0019】電池の安全性向上のために、電解液に不燃性溶媒を添加したり、ポリマーを溶解させたり、芳香族化合物を添加することが知られているが、本発明は、上記特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物を鎖状エステルを主溶媒とする電池に用いることにより、安全性の向上に特に優れた効果を見出したものである。本発明において、上記特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の添加により安全性を改善できる理由は以下のように考えられる。

【0020】(002)面の層間距離 $d_{002}$ が0.35nm以下の炭素材料を用いて負極を作製することにより、電解液と負極との高温での反応性はリチウムを用いた場合よりも抑制されているが、負極の充放電可能な容量が増えることによって電解液との反応性が増加し、電池が発熱して負極と電解液との反応が起こったときの発熱量が多くなり、温度が上昇しやすくなる。しかし、芳香族化合物が電解液に添加されていると、該芳香族化合物が負極の表面に吸着し、負極の表面と鎖状エステルとの直接の接触を抑制するので、負極と電解液との反応性が低減されて、温度上昇が制限されるものと考えられる。そして、芳香族化合物は、特定のアルキル基を有するものの方が効果が高いこともわかった。その詳細は後記の実施例で明らかにする。

【0021】電解液の主溶媒として用いる鎖状エステルは、たとえば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどの鎖状のCOO-結合を有する有機溶媒である。主溶媒というのは、これらの鎖状エステルを含んだ全電解液溶媒中で鎖状エステルが50体積%を超えることを意味する。鎖状エステルが65体積%を超えると釘刺し

試験での電池の安全性が低下する傾向にあり、特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の添加効果が大きくなる。そして、鎖状エステルが70体積%を超えると特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の添加効果がより一層大きくなり、鎖状エステルが75体積%を超えると特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の添加効果がさらに大きくなる。また、鎖状エステルがメチル基を有する場合も電池の安全性が低下しやすくなるので、特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の添加効果がより一層顕著になる。

【0022】また、上記鎖状エステルに下記の誘電率が高いエステル（誘電率30以上）を混合して用いると、鎖状エステルだけで用いる場合よりも、サイクル特性や電池の負荷特性が向上するので、電池としてはより望ましいものとなる。このような誘電率の高いエステルとしては、たとえば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ガンマブチロラクトン（ $\gamma$ -BL）、エチレングリコールサルファイト（EGS）などが挙げられ、特に環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ましく、エチレンカーボネート（EC）が最も好ましい。

【0023】上記誘電率の高いエステルは電解液の全溶媒中の40体積%未満が好ましく、より好ましくは30体積%以下、さらに好ましくは25体積%以下である。そして、これらの誘電率の高いエステルによる安全性の向上は、上記誘電率の高いエステルが電解液の全溶媒中で10体積%以上になると顕著になり、20体積%に達するとさらに顕著になる。

【0024】上記誘電率の高いエステル以外に鎖状エステルと併用可能な溶媒としては、たとえば1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,3-ジオキソラン（DO）、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2Me-THF）、ジエチルエーテル（DEE）などが挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

【0025】電解液の電解質としては、たとえば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ （ $n \geq 2$ ）、 $\text{LiN}(\text{Rf}, \text{OSO}_2)_2$ 〔ここでRfはフルオロアルキル基〕などが単独でまたは2種以上混合して用いられるが、特に $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ などが充放電特性が良好なことから望ましい。電解液中における電解質の濃度は、特に限定されるものではないが、濃度を $1\text{mol/l}$ 以上にすると安全性が向上するので望ましく、 $1.2\text{mol/l}$ 以上がさらに望ましい。また、電解液中における電

解質の濃度が $1.7\text{mol/l}$ 以下であると良好な電気特性が保たれるので望ましく、 $1.5\text{mol/l}$ 以下であることがさらに望ましい。

【0026】正極活物質としては、たとえば $\text{LiCoO}_2$ 、などのリチウムコバルト酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、などのリチウムマンガン酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ 、などのリチウムニッケル酸化物、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、クロム酸化物、などの金属酸化物または二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物が用いられる。

【0027】そして、正極は、たとえばそれらの正極活物質に導電助剤やポリフッ化ビニリデンなどの結着剤などを適宜添加した合剤を、アルミニウム箔などの集電材料を芯材として成形体に仕上げたものが用いられる。

【0028】特に $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの充電時の開路電圧がLi基準で4V以上を示すリチウム複合酸化物を正極活物質として用いる場合には、高エネルギー密度が得られるので望ましい。特に充電した $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ は、電解液との反応開始温度が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ より低く、負極の発熱によって正極の熱暴走温度に達しやすいので、本発明の効果がより顕著に発揮される。

【0029】負極に用いる（002）面の層間距離 $d_{002}$ が0.35nm以下の炭素材料としては、たとえば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などを例示することができる。

【0030】また、負極に用いる炭素材料は下記の特徴を持つものが望ましい。すなわち、その（002）面の層間距離 $d_{002}$ に関しては、0.345nm以下が望ましく、より望ましくは0.34nm以下である。また、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ は、3.0nm以上が望ましく、より望ましくは8.0nm以上、さらに望ましくは25.0nm以上である。そして、その平均粒径は8~15 $\mu\text{m}$ 、特に10~13 $\mu\text{m}$ が望ましく、純度は99.9%以上が望ましい。

【0031】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0032】実施例1

メチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートとを体積比76:24で混合し、この混合溶媒100容量部に対してトリ-2-エチルヘキシルトリメリテート〔 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOC}, \text{H}_7)_3$ 〕、以下、「TOTM」と略す）を1容量部添加して混合し、 $\text{LiPF}_6$ を $1.4\text{mol/l}$ 溶解させて、組成が $1.4\text{mol/l}$   $\text{LiPF}_6$ /EC:MEC（24:76体積比）+1%TOTMで示される電解液を調製した。

【0033】上記電解液におけるECはエチレンカーボ

ネートの略称であり、MECはメチルエチルカーボネートの略称である。従って、上記電解液を示す1.4 mol/l LiPF<sub>6</sub>/EC:MEC(24:76体積比)+1%TOTMは、メチルエチルカーボネート76体積%とエチレンカーボネート24体積%との混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1.4 mol/l溶解させ、かつ上記混合溶媒100容量部に対してTOTMを1容量部溶解させたものであることを示している。

【0034】これとは別に、正極活物質としてのLiCoO<sub>2</sub>に導電剤としてリン状黒鉛を重量比100:7で加えて混合し、この混合物と、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合してスラリーにした。この正極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ20 μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗付して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形し、切断した後、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

【0035】つぎに、黒鉛系炭素材料(ただし、層間距離d<sub>002</sub>=0.337 nm、c軸方向の結晶子サイズL<sub>c</sub>=95.0 nm、平均粒径10 μm、純度99.9%という特性を持つ黒鉛系炭素材料)90重量部を、フッ化ビニリデン10重量部をN-メチルピロリドンに溶解させた溶液と混合してスラリーにした。この負極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ10 μmの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗付して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形し、切断した後、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

【0036】前記帯状正極を厚さ25 μmの微孔性ポリエチレンフィルムを介して上記帯状負極に重ね、渦巻状に巻回して渦巻状電極体とした後、外径18 mmの有底円筒状の電池ケース内に充填し、正極および負極のリード体の溶接を行った。ここで、正極と負極との互いに対向した部分の単位体積あたりの活物質含有合剤の正極/負極重量比は2.06であった。負極の充放電容量は、この電池の通常充電条件(1400 mAで充電し、4.1 Vに達した後は4.1 Vの定電圧で充電する操作を2時間30分行う)では、85 mAh/cm<sup>3</sup>であった。

【0037】つぎに電解液を電池ケース内に注入し、電解液がセパレータなどに十分に浸透した後、封口し、予備充電、エイジングを行い、図1に示す構造の筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0038】図1に示す電池について概略的に説明すると、1は前記の正極で、2は前記の負極である。ただし、図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用された集電体などは図示しておらず、これらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状電極体として、電解液と共に、ステンレス鋼製の電池ケース4内に収容されている。

【0039】上記電解液には前記のようにTOTM(すなわち、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート)を含有させており、上記電池ケース4は負極端子を兼ねていて、その底部には絶縁体5が配置され、渦巻状電極体上にも絶縁体6が配置されている。そして、電池ケース4の開口部には環状の絶縁バックリング7を介して封口体8が配置され、電池ケース4の開口端部の内方への締め付けにより電池内部を密閉構造にしている。ただし、上記封口体8には、電池内部に発生したガスがある一定圧力まで上昇した段階で電池外部に排出して、電池の高圧下での破裂を防止するための可逆式のベント機構が組み込まれている。

#### 【0040】比較例1

TOTMに代えてジブチルフタレート[C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

#### 【0041】比較例2

TOTMに代えてジメチルフタレート[C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

#### 【0042】比較例3

TOTMに代えてトルエンを用いた以外は、実施例1と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

#### 【0043】比較例4

電解液にアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物を含有させなかった以外は、実施例1と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

#### 【0044】比較例5

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)との比率を体積比で1:2にした以外は、比較例4と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

#### 【0045】比較例6

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)との比率を体積比で1:1にした以外は、比較例4と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

#### 【0046】比較例7

電極作製時に正極と負極との互いに対向した部分の単位体積あたりの活物質含有合剤の正極/負極の重量比が1.95である電極を作製し、正極と負極の合計厚み、渦巻状電極体の巻回径は同じにして、負極の充放電容量が1300 mAhの電池を作製した以外は、比較例6と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。負極の充放電可能な容量は79 mAh/cm<sup>3</sup>であった。

【0047】上記実施例1および比較例1~7の電池を、1400 mAで2.75 Vまで放電した後1400 mAで充電し、4.18 Vに達した後は4.18 Vの定電圧に保つ条件で2時間30分の充電を行った。その後、電池を40 °Cの恒温槽に入れて2時間後に取り出

し、木製で溝をきった電池ホルダー上に置き、軸部の直径が3mmのステンレス鋼製の釘を電池の側面中心に直角にかつ速やかに電池外径の1/2の深さまで刺し、異常発熱の有無を調べた。その結果を表1に示す。

【0048】この試験には実施例1、比較例1～7の電池とも20個ずつを用い、表1には試験に供した電池個\*

\* 数を分母に示し、異常発熱のあった電池個数を分子に示す態様で異常発熱の割合を示す。上記40℃での1/2釘刺し試験は安全性を確認する試験としてきわめて苛酷な条件下での試験である。

【0049】

【表1】

	異常発熱の割合
実施例1	0/20
比較例1	2/20
比較例2	4/20
比較例3	7/20
比較例4	14/20
比較例5	7/20
比較例6	3/20
比較例7	0/20

【0050】表1に示すように、実施例1は、鎖状エステルが50体積%を超え電解液の主溶媒を構成しているが、異常発熱の発生がなく、非イオン性芳香族化合物を含有させなかった比較例4や、トリメリット酸エステルまたはその誘導体、ターシャリーブチルベンゼン、イソブチルベンゼンおよびシクロヘキシルベンゼンよりなる群から選択される非イオン性芳香族化合物とは異なる非イオン性芳香族化合物を含有させた比較例1～3に比べて、釘刺し試験での安全性が向上していることがわかる。また、比較例5～6のようにメチルエチルカーボネートなどの鎖状エステルが少なかったり、あるいは鎖状エステルがエチル基だけを有する場合には異常発熱の割合が少なくなり、上記特定のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の添加の効果は少なくなる傾向にある。さらに、比較例7のように負極の充放電容量が小さい場合にも異常発熱の割合が少なくなり、上記特定のアル

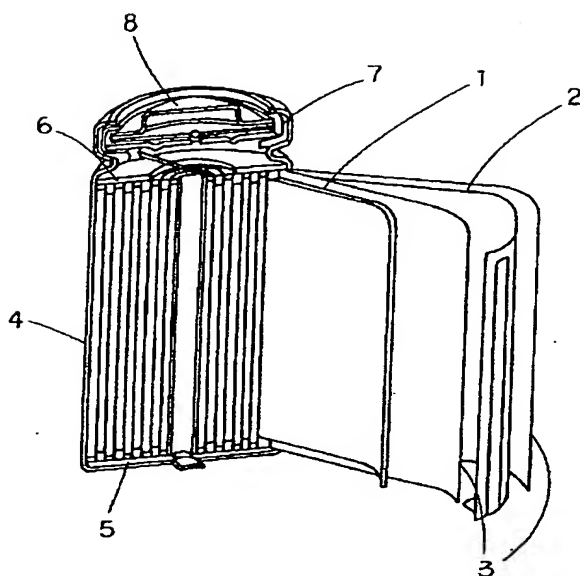
キル基を有する非イオン性芳香族化合物の添加の効果は少なくなることがわかる。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、正極、(002)面の層間距離 $d_{002}$ が0.35nm以下の炭素材料を用い、かつ、一部が有機電解液と反応して表面に皮膜が形成された負極および鎖状エステルを主溶媒とする有機電解液を有する有機電解液二次電池において、上記有機電解液に、トリメリット酸エステルまたはその誘導体、ターシャリーブチルベンゼン、イソブチルベンゼンおよびシクロヘキシルベンゼンよりなる群から選択される非イオン性芳香族化合物を含有させることによって、電池の安全性を改善することができた。特に負極の充放電可能な容量が電池単位体積当たり85mAh/cm<sup>3</sup>を超える場合は安全性の向上効果が大きい。



【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年7月11日(2001. 7. 1)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

## \* 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る有機電解液二次電池の一例を模式的に示す部分断面斜視図である。

## 【符号の説明】

1 正極

2 負極

\* 3 セパレータ

フロントページの続き

(72)発明者 松本 和伸

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK02 AK03 AL04 AL06

AL07 AL08 AM02 AM03 AM07

BJ02 BJ14 DJ08 DJ09 DJ17

EJ11 HJ13

5H050 AA15 BA17 CA02 CA05 CA08

CA09 CA11 CB07 CB08 CB09

DA03 DA09 EA24 FA19 HA13

**This Page Blank (uspto)**